

51

Int. Cl. 2:

C 220-48

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 2437917 A

11

Offenlegungsschrift 24 37 917

21

Aktenzeichen:

P 24 37 917.7

22

Anmeldetag:

7. 8. 74

43

Offenlegungstag:

19. 2. 76

30

Unionspriorität:

32 33 31

54

Bezeichnung:

Copolymerisate auf Acrylnitrilallylhydantoinbasis

71

Anmelder:

Bayer AG, 5090 Leverkusen

72

Erfinder:

Neukam, Theo, Dr.; Engelhard, Helmut, Dr.; Wolf, Gerhard Dieter, Dr.;
4047 Dormagen; Bentz, Francis, Dr., 5000 Köln

DT 2437917 A1

Zentralbereich
Patente, Marken
und Lizenzen

509 Leverkusen, Bayerwerk
Dn/Wes

- 6. AUG. 1974

Copolymerisate auf Acrylnitril-allylhydantoinbasis

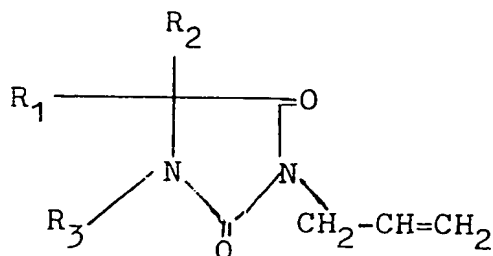
Gegenstand der Erfindung sind hochmolekulare Copolymerisate aus Acrylnitril und Derivaten des 3-Allylhydantoins, gegebenenfalls mit zusätzlichen Comonomeren, sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

Es wurde gefunden, daß man 3-Allylhydantoine mit äthylenisch ungesättigten Verbindungen, insbesondere Acrylnitril, gegebenenfalls in Gegenwart weiterer Comonomerer, wie z.B. (Meth)-acrylsäureester, (Meth)-allylsulfonat, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid oder Gemischen dieser Comonomeren überraschenderweise in hohen Ausbeuten zu Polymeren mit für die Faserherstellung gut geeigneten K-Werten (Fikentscher, Cellulosechemie 13, 58, (1932)) polymerisieren kann. Dies überraschte vor allem deshalb, weil Homopolymerisationen von 3-Allylhydantoin zu Polymerisaten mit Molgewichten von höchstens etwa 2000 führten. Es wurde gefunden, daß die Copolymerisation von Acrylnitril mit oder ohne anderen ungesättigten polymerisationsfähigen Verbindungen durch die Gegenwart von 3-Allylhydantoin nicht gestört wird.

Le A 15 882

609808/0555

Gegenstand der Erfindung sind demnach Copolymerisate, bestehend aus 88-99,5 Gew.% Acrylnitril, gegebenenfalls bis zu 11,9 Gew.% eines oder mehrerer copolymerisierter Comonomerer und 0,1-12 Gew.% eines copolymerisierten 3-Allylhydantoinderivates der allgemeinen Formel



in der

R_1 und R_2 , die gleich oder verschieden sein können, einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit bis zu 6 C-Atomen, einen unsubstituierten oder mit Nitro- oder Halogengruppen substituierten Arylrest oder R_1 und R_2 zusammen einen 5 oder 6-gliedrigen Ring,

R_3 Wasserstoff, einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit bis zu 6 C-Atomen oder einen unsubstituierten oder mit Nitro- oder Halogengruppen substituierten Arylrest

darstellen.

Vorzugsweise verwendete 3-Allylhydantoinderivate sind 3-Allyl-5,5-dimethylhydantoin, 3-Allyl-5,5-diphenylhydantoin, 1-Methyl-3-allyl-5,5-dimethylhydantoin, 1-Methyl-3-allyl-5,5-diphenylhydantoin und 1-Phenyl-3-

allyl-5,5-dimethylhydantoin. Ganz besonders bevorzugt ist 3-Allyl-5,5-dimethylhydantoin.

Als weitere äthylenisch ungesättigte Comonomere können z.B. (Meth)-acrylsäureester, wie (Meth)-acrylsäuremethyl- oder äthylester, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, 2-Methylen-propandichlorid-1,3, vorzugsweise aber Vinylidenchlorid, Comonomere mit sauren oder basischen Gruppen, wie z.B. (Meth)-allylsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Vinylpyridin u.a. sowie deren Salze, vorzugsweise aber Natriummethallylsulfonat verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Copolymerisate lassen sich für sich oder im Gemisch mit anderen Polymerisaten mittels der üblichen Techniken zu Filmen, Folien, Fasern und Fäden verarbeiten.

Die zur Polymerisation benutzten 3-Allylhydantoinderivate lassen sich auf einfache Weise durch Umsetzung des entsprechenden Hydantoins in Gegenwart einer Base in einem stark polaren Lösungsmittel, wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon mit Allylchlorid gewinnen. Als Base verwendet man vorzugsweise Alkali- und Erdalkalicarbonate, wie z.B. Natrium-, Kalium- oder Calciumcarbonat.

Die Copolymerisation von Acrylnitril mit 3-Allylhydantoinen und gegebenenfalls in Gegenwart von anderen ungesättigten polymerisationsfähigen Verbindungen, wie mit (Meth)-acrylsäureester, (Meth)-allylsulfonat,

Le A 15 882

-3-

609808/0555

Vinylchlorid, Vinylidenchlorid oder Gemischen dieser Comonomeren kann nach üblichen Verfahren sowohl in Lösung als auch in Dispersion oder Suspension erfolgen. Die Lösungspolymerisation erfolgt in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, vorzugsweise Dimethylformamid. In diesem Fall kann die Polymerisation in Gegenwart von Radikalbildnern, wie Azobisisobutyronitril durchgeführt werden.

Fällungspolymerisationen können in Verdünnungsmitteln, wie z.B. Wasser, niedrigen aliphatischen Alkoholen usw. durchgeführt werden. Bei der vorzugsweise in Wasser durchgeführten Homopolymerisation werden als Starter übliche Redoxsysteme wie Persulfat/Disulfit benutzt. Das Mengenverhältnis Oxydationsmittel zu Reduktionsmittel beträgt 12:1 bis 1:15, vorzugsweise 8:1 bis 1:12. Die Gesamtstartermenge beträgt 0,1-15 Gew.%, bezogen auf Gesamtmonomer, bevorzugt 1-10 Gew.%.

Die Polymerisation erfolgt im sauren Gebiet, vorzugsweise bei pH-Werten zwischen 1,5 und 5 und bei Temperaturen zwischen 0-90°C, vorzugsweise zwischen 20 und 55°C, wobei die Reaktionszeiten zwischen 1-22 Stunden variieren können. Das Gewichtsverhältnis Gesamtmonomer zu Verdünnungsmittel beträgt 1:2 bis 1:10, vorzugsweise 1:3 bis 1:5.

Die Isolierung der Copolymerisate erfolgt bei Fällungspolymerisationen durch Filtration, wobei der Filtration bei einigen Polymerisationen ein Ausfällen des Polymerisats, z.B. durch Zusatz einer gesättigten

Le A 15 882

-4-

609808/0555

Lösung eines starken Elektrolyten, wie Natriumchlorid, Natriumsulfat, Zinksulfat oder Calciumchlorid vorausgeht.

Bei Lösungspolymerisationen erfolgt die Ausfällung des Polymeren auf übliche Weise, z.B. durch Ausrühren der Polymerlösung in ein Fällungsmittel wie Wasser, niedrige aliphatische Alkohole usw. und anschließende Filtration.

Die Ausbeuten liegen zwischen 60 und 85 %, bezogen auf Gesamtmonomer. Die K-Werte betragen 70-100.

Aus den erfindungsgemäßen Copolymeren hergestellte geformte Gebilde, wie Fäden, Fasern und Folien sind schwer entflammbar bzw. schwer brennbar.

Das nach Beispiel 7 hergestellte Polymerisat wurde nach dem Trockenspinnverfahren zu Fasern versponnen, aus welchem Strickstücke gearbeitet wurden. An diesen Strickstücken vorgenommene Brennversuche ergaben folgende Werte:

DIN 53 906				Oxygentest +)
Brennzeit sec. incl. 3 sec. Zündzeit	Brennstr. cm max. 35 cm	Brennzeit sec. incl. 15 sec. Zündzeit	n =	
				$\frac{O_2 [1]}{O_2 [1] + N_2 [1]} \cdot 100$
3	0,5	48		
3	0,5	49		n = 28,3
3	0,5	51		

Beurteilung: Das Material ist nach DIN 53 906 selbstverlöschend.

- +) Der Oxygentest (auch LOI, Limiting Oxygen Index, genannt) geht auf C.P. Fenimore und F.J. Martin zurück und ist u.a. publiziert in Mod.Plast. 44, 141 (1966).

Beispiel 1:

In 7000 Vol.-Teilen Wasser gibt man 304 Gew.-Teile Vinylidenchlorid, 432 Gew.-Teile Acrylnitril, 40 Gew.-Teile 3-Allyl-5,5-dimethylhydantoin und 26 Gew.-Teile Methallylsulfonat zusammen. Der pH-Wert wird auf 3,0 eingestellt. Bei 30°C wird die Polymerisation mit Hilfe von 4 Gew.-Teilen $K_2S_2O_8$ und 15 Gew.-Teilen $Na_2S_2O_5$

Le A 15 882

-6-

unter N_2 gestartet. Nach 3 Stunden wird mit weiteren 4 Gew.-Teilen $K_2S_2O_8$ und 15 Gew.-Teilen $Na_2S_2O_5$ nachgestartet. Die Polymerisationsdauer beträgt 22 Stunden. Das ausgefallene Polymerisat wird abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und im Vakuum bei $50^\circ C$ getrocknet. Ausbeute: 604 Gew.-Teile (75,5 %), K-Wert: 78,5. Der Gehalt an 3-Allyl-5,5-dimethylhydantoin wurde mittels NMR-spektroskopischer Untersuchungen zu 3,07 Gew.% bestimmt.

Beispiel 2:

In 7000 Vol.-Teilen Wasser werden 217 Vol.-Teile Vinylidenchlorid, 585 Vol.-Teile Acrylnitril, 40 Gew.-Teile 3-Allyl-5,5-dimethylhydantoin und 26 Gew.-Teile Methallylsulfonat unter N_2 hinzugegeben. Mit Hilfe von Schwefelsäure wird der pH-Wert auf 3,0 eingestellt. Als Startersystem für die Polymerisation nimmt man 4 Gew.-Teile $K_2S_2O_8$ und 15 Gew.-Teile $Na_2S_2O_5$. Die Reaktionstemperatur beträgt $30^\circ C$, die Anlaufzeit 6 Minuten. Nach etwa 3 Stunden wird mit der gleichen Menge Redoxsystem nachgestartet. Nach 22-stündiger Polymerisationszeit wird abgesaugt und mit Wasser neutral gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum bei $50^\circ C$ beträgt die Ausbeute 569 Gew.-Teile (71 %), K-Wert: 88,5. Der Gehalt an 3-Allyl-5,5-dimethylhydantoin wurde mittels NMR-spektroskopischer Untersuchungen zu 3,7 Gew.% bestimmt.

Beispiel 3:

Die Polymerisation von 486 Vol.-Teilen Acrylnitril, 250 Vol.-Teilen Vinylidenchlorid, 80 Gew.-Teilen 3-Allyl-5,5-dimethylhydantoin und 26 Gew.-Teilen Methallylsulfonat in 7000 Vol.-Teilen Wasser wird mit Hilfe von 4 Gew.-Teilen $K_2S_2O_8$ und 15 Gew.-Teilen $Na_2S_2O_5$ gestartet. Der pH-Wert beträgt 3,0, die Reaktionstemperatur $30^{\circ}C$. Es wird unter N_2 gearbeitet. Nach 3 Stunden wird mit der gleichen Menge an Redoxkatalysator nachgestartet. Die Anlaufzeit der Polymerisation beträgt 15 Minuten, die Polymerisationsdauer 22 Stunden. Das Polymerisat wird durch Absaugen isoliert und mit Wasser neutral gewaschen. Im Vakuum bei $50^{\circ}C$ wird das Polymerisat bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Ausbeute: 573 Gew.-Teile (72 %), K-Wert: 92.

Beispiel 4:

Die Copolymerisation von 585 Vol.-Teilen Acrylnitril, 184 Vol.-Teilen Vinylidenchlorid, 18 Gew.-Teilen 3-Allyl-5,5-dimethylhydantoin und 26 Gew.-Teilen Methallylsulfonat in 7000 Vol.-Teilen Wasser wird unter N_2 bei $30^{\circ}C$ und bei einem pH-Wert von 3,0 mit Hilfe von insgesamt 8 Gew.-Teilen $K_2S_2O_8$ und 30 Gew.-Teilen $Na_2S_2O_5$ durchgeführt. Der pH-Wert beträgt 3,0. Nach Absaugen des Polymerisates und Auswaschen des Rückstandes mit Wasser wird das Copolymerisat im Vakuum bei $50^{\circ}C$ getrocknet. Ausbeute: 620 Gew.-Teile (77,5 %), K-Wert: 83.

Beispiel 5:

437 Vol.-Teile Acrylnitril, 250 Vol.-Teile Vinylidenchlorid, 120 Gew.-Teile 3-Allyl-5,5-dimethylhydantoin und 26 Gew.-Teile Methallylsulfonat werden in 7000 Vol.-Teilen Wasser aufgenommen. Mit Hilfe von Schwefelsäure wird der pH-Wert auf 3,0 eingestellt. Als Starter für die Polymerisation nimmt man 4 Gew.-Teile $K_2S_2O_8$ und 15 Gew.-Teile $Na_2S_2O_5$. Die Anlaufzeit der Polymerisation beträgt 15 Minuten. Nach etwa 3 Stunden wird die Polymerisation mit der gleichen Menge Redoxkatalysator nachgestartet. Die Polymerisationsdauer beträgt 20 Stunden. Anschließend wird abgesaugt und der Rückstand mit Wasser neutral ausgewaschen. Das Copolymerisat wird bei 50°C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 566 Gew.-Teile (71%), K-Wert: 97,5.

Beispiel 6:

Mit Hilfe von 4 Gew.-Teilen $K_2S_2O_8$ und 15 Gew.-Teilen $Na_2S_2O_5$ wird die Copolymerisation von 585 Vol.-Teilen Acrylnitril, 151 Vol.-Teilen Vinylidenchlorid, 120 Gew.-Teilen 3-Allyl-5,5-dimethylhydantoin und 26 Gew.-Teilen Metallylsulfonat in 7000 Vol.-Teilen Wasser bei einem pH-Wert von 3,0 gestartet. Es wird unter N_2 und bei 30°C gearbeitet. Nach 2 Minuten läuft die Polymerisation an. Nach etwa 2 Stunden werden weitere 4 Gew.-Teile $K_2S_2O_8$ und 15 Gew.-Teile $Na_2S_2O_5$ hinzugegeben. Die Aufarbeitung des Polymerisates wird wie in den vorangehenden Beispielen angegeben durchgeführt.

Ausbeute: 545 Gew.-Teile (68 %), K-Wert: 97,5

Beispiel 7:

585 Vol.-Teile Acrylnitril, 151 Vol.-Teile Vinylidenchlorid, 121 Gew.-Teile 3-Allyl-5,5-dimethylhydantoin und 26 Gew.-Teile Methallylsulfonat werden in 7000 Vol.-Teilen Wasser vorgelegt. Der pH-Wert wird auf 3,0 eingestellt. Es wird bei 30°C gearbeitet. Unter N₂ läßt man die Polymerisation mit Hilfe von 6 Gew.-Teilen K₂S₂O₈ und 15 Gew.-Teilen Na₂S₂O₅ starten. Die Anlaufzeit beträgt 4 Minuten. Nach etwa 3 Stunden wird die gleiche Menge an Redoxkatalysator hinzugegeben. Reaktionsdauer 22 Stunden. Nach Abtrennen des Polymerisates durch Absaugen wird der Rückstand in Methanol ausgerührt. Das Copolymerisat wird bei 50°C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute 582 Gew.-Teile (73 %), K-Wert: 81

Der Gehalt an 3-Allyl-5,5-dimethylhydantoin wurde mittels NMR-spektroskopischer Untersuchungen zu 10,14 Gew.% bestimmt.

Beispiel 8:

In 7000 Vol.-Teilen Wasser werden 585 Vol.-Teile Acrylnitril, 151 Vol.-Teile Vinylidenchlorid, 120 Gew.-Teile 3-Allyl-5,5-dimethylhydantoin und 26 Gew.-Teile Methallylsulfonat eingetragen. Unter N₂ wird die Polymerisation bei 30°C mit 6 Gew.-Teilen K₂S₂O₈ und 15 Gew.-Teilen Na₂S₂O₅ bei einem pH-Wert von 3 gestartet. Nach 3 Stunden erfolgt weitere Zugabe von 6 Gew.-Teilen K₂S₂O₈ und 15 Gew.-Teilen Na₂S₂O₅. Nach 20 Stunden wird abgesaugt und mit Wasser neutral gewaschen. Man trocknet das Copolymerisat bei 50°C im Vakuum.

Ausbeute: 517 Gew.-Teile (65 %), K-Wert: 97.

Le A 15 882

-10-

Beispiel 9:

Nach Hinzugeben von 585 Vol.-Teilen Acrylnitril, 118 Vol.-Teilen Vinylidenchlorid, 160 Gew.-Teilen 3-Allyl-5,5-dimethylhydantoin, 26 Gew.-Teilen Methallylsulfonat in 7000 Vol.-Teilen Wasser wird der pH-Wert mit Schwefelsäure auf 3,0 eingestellt. Die Reaktionstemperatur beträgt 30°C. Durch Zusetzen von 6 Gew.-Teilen $K_2S_2O_8$ und 5 Gew.-Teilen $Na_2S_2O_5$ wird die Polymerisation gestartet. Die Anlaufzeit beträgt 5 Minuten. Nach etwa 3 Stunden wird die Reaktion durch Hinzugeben durch die gleiche Menge an Katalysatoren nachgestartet. Die Polymerisationsdauer beträgt 22 Stunden. Nach dem Absaugen wird der Rückstand in Methanol aufgenommen. Es wird unter Rückfluß erhitzt. Nach etwa 1 Stunde wird abgesaugt und der Rückstand im Vakuum bei 50°C getrocknet.

Ausbeute: 485 Gew.-Teile (61 %), K-Wert: 105.

Beispiel 10:

Nach Hinzugeben von 293 Vol.-Teilen Acrylnitril, 59 Vol.-Teilen Vinylidenchlorid, 80 Gew.-Teilen 3-Allyl-5,5-dimethylhydantoin, 13 Gew.-Teilen Methallylsulfonat in 3500 Vol.-Teilen Wasser wird der pH-Wert auf 3,0 eingestellt. Bei 30°C werden unter N_2 5 Gew.-Teile $K_2S_2O_8$ und 10 Gew.-Teile $Na_2S_2O_5$ hinzugegeben. Die Anlaufzeit beträgt eine Minute. Nach etwa 3 Stunden wird die Polymerisation durch Zusatz der gleichen Menge an $K_2S_2O_8$ und $Na_2S_2O_5$ nachgestartet. Die Reaktionszeit beträgt 22 Stunden. Die Aufarbeitung erfolgt wie schon in den vorhergehenden Beispielen beschrieben.

Ausbeute: 260 Gew.-Teile (65 %), K-Wert: 87,5.

Le A 15 882

-11-

609808/0555

Beispiel 11:

293 Vol.-Teile Acrylnitril, 43 Vol.-Teile Vinylidenchlorid, 100 Gew.-Teile 3-Allyl-5,5-dimethylhydantoin und 13 Gew.-Teile Methallylsulfonat werden in 3500 Vol.-Teilen Wasser zusammengegeben. Nach Einstellung des pH-Wertes auf 3,0 wird mit Hilfe von 5 Gew.-Teilen $K_2S_2O_8$ und 10 Gew.-Teilen $Na_2S_2O_5$ bei $30^{\circ}C$ polymerisiert. Nach etwa 2 Stunden gibt man die gleiche Menge an Katalysator hinzu. Wie schon in den vorhergehenden Beispielen beschrieben, wird das Polymerisat isoliert und aufgearbeitet.

Ausbeute: 266 Gew.-Teile (66,5 %), K-Wert: 83,0.

Beispiel 12:

In 7000 Vol.-Teilen Wasser werden 585 Vol.-Teile Acrylnitril, 86 Vol.-Teile Vinylidenchlorid, 200 Gew.-Teile 3-Allyl-5,5-dimethylhydantoin und 26 Gew.-Teile Methallylsulfonat zusammengegeben. Der pH-Wert der Reaktionslösung beträgt 3. Die Reaktionstemperatur $30^{\circ}C$. Nach Zusatz von 10 Gew.-Teilen $K_2S_2O_8$ und 20 Gew.-Teilen $Na_2S_2O_5$ läuft die Polymerisation in einer Stunde an. Es wird unter Rühren und unter N_2 gearbeitet. Nach etwa 3 Stunden gibt man zum Nachstarten 8 Gew.-Teile $K_2S_2O_8$ und 16 Gew.-Teile $Na_2S_2O_5$ hinzu. Die Isolierung und Aufarbeitung des Polymerisates erfolgt wie üblich.

Ausbeute: 545 Gew.-Teile (68,5 %), K-Wert: 96.

Beispiel 13:

Die Copolymerisation von 585 Vol.-Teilen Acrylnitril, 86 Vol.-Teilen Vinylidenchlorid, 62 Gew.-Teilen 3-Allyl-5,5-

dimethylhydantoin und 26 Gew.-Teilen Methallylsulfonat in 7000 Vol.-Teilen Wasser wird mit Hilfe von 30 Gew.-Teilen $K_2S_2O_8$ und 20 Gew.-Teilen $Na_2S_2O_5$ gestartet. Der pH-Wert beträgt 3,0, die Reaktionstemperatur $30^{\circ}C$. Man arbeitet unter Stickstoff. Nach etwa 2 Stunden wird mit Hilfe von 10 Gew.-Teilen $K_2S_2O_8$ und 15 Gew.-Teilen $Na_2S_2O_5$ nachgestartet. Die Isolierung und Aufarbeitung wird wie oben angegeben durchgeführt.

Ausbeute: 522 Gew.-Teile (65,5 %), K-Wert 88,5.

Der Gehalt an 3-Allyl-5,5-dimethylhydantoin wurde mittels NMR-spektroskopischer Untersuchungen zu 14,3 Gew.% bestimmt.

Beispiel 14:

In 7000 Vol.-Teilen Wasser werden 585 Vol.-Teile Acrylnitril, 118 Vol.-Teile Vinylidenchlorid, 160 Gew.-Teile 3-Allyl-5,5-dimethylhydantoin und 26 Gew.-Teile Methallylsulfonat vorgelegt. Es wird bei einem pH-Wert von 3,0 bei einer Temperatur von $30^{\circ}C$ und unter Stickstoff gearbeitet. Als Startersystem nimmt man 14 Gew.-Teile $K_2S_2O_8$, 28 Gew.-Teile $Na_2S_2O_5$. Die Anlaufzeit der Reaktion beträgt eine Stunde, die Polymerisationsdauer 15 Stunden. Nach Absaugen und Auswaschen des Rückstandes mit Wasser wird das Polymerisat bei $50^{\circ}C$ im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 547 Gew.-Teile (68,5 %), K-Wert: 72,5.

Beispiel 15:

Nach Hinzugeben von 585 Vol.-Teilen Acrylnitril, 151 Vol.-Teilen Vinylidenchlorid, 120 Gew.-Teilen 3-Allyl-5,5-di-

methyllhydantoin und 26 Gew.-Teilen Methallylsulfonat in 7000 Vol.-Teilen Wasser wird der pH-Wert mittels Schwefelsäure auf 3,0 eingestellt. Die Reaktionstemperatur beträgt 30°C. Es wird unter Rühren und unter N₂ gearbeitet. Als Startersystem für die Polymerisation nimmt man 6 Gew.-Teile K₂S₂O₈ und 20 Gew.-Teile Na₂S₂O₅. Nach 18-stündigem Rühren wird der Niederschlag abgesaugt und neutral gewaschen. Bei 50°C wird im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 360 Gew.-Teile (70 %), K-Wert: 80.

Beispiel 16:

585 Vol.-Teile Acrylnitril, 184 Vol.-Teile Vinylidenchlorid, 80 Gew.-Teile 3-Allyl-5,5-dimethylhydantoin und 26 Gew.-Teile Methallylsulfonat werden in 7000 Vol.-Teilen Wasser zusammengegeben. Nach Einstellung des pH-Wertes auf 3,0 werden bei 30°C unter Stickstoff und unter Rühren 4 Gew.-Teile K₂S₂O₈ und 16 Gew.-Teile Na₂S₂O₅ hinzugefügt. Nach 15-stündiger Reaktionszeit wird abgesaugt und mit Wasser neutral gewaschen. Den Rückstand nimmt man in Methanol auf. Es wird 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt, abgesaugt und im Vakuum bei 50°C getrocknet. Ausbeute: 586 Gew.-Teile (73 %), K-Wert: 83,5.

Beispiel 17:

Nach Hinzugeben von 387 Vol.-Teilen Acrylnitril, 250 Vol.-Teilen Vinylidenchlorid, 160 Gew.-Teilen 3-Allyl-5,5-dimethylhydantoin, 26 Gew.-Teilen Methallylsulfonat in 7000 Vol.-Teilen Wasser und nach Einstellung des pH-Wertes auf 3,0 wird die Polymerisation unter N₂ in Gegenwart von 6 Gew.-Teilen K₂S₂O₈ und 15 Gew.-Teilen Na₂S₂O₅ durchge-

führt. Man rührt 50 Stunden, saugt den Niederschlag ab, wäscht neutral und nimmt in Methanol auf. Nach etwa 1-stündigem Rühren und Erwärmen unter Rückfluß wird abgesaugt. Der Rückstand wird bei 50°C im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 557 Gew.-Teile (70 %), K-Wert: 85,5.

Beispiel 18:

Die Copolymerisation von 486 Vol.-Teilen Acrylnitril, 250 Vol.-Teilen Vinylidenchlorid, 80 Gew.-Teilen 3-Allyl-5,5-dimethylhydantoin und 26 Gew.-Teilen Methallylsulfonat wird in 7000 Vol.-Teilen Wasser unter Stickstoff bei einer Reaktionstemperatur von 30°C und in Gegenwart von 6 Gew.-Teilen $K_2S_2O_8$ und 15 Gew.-Teilen $Na_2S_2O_5$ durchgeführt. Nach 12 Stunden wird abgesaugt, der Rückstand wird neutral gewaschen und in Methanol ausgerührt. Nach dem Trocknen bei 50°C im Vakuum beträgt die Ausbeute 585 Gew.-Teile (73 %), K-Wert: 71.

Beispiel 19:

437 Vol.-Teile Acrylnitril, 250 Vol.-Teile Vinylidenchlorid, 120 Gew.-Teile 3-Allyl-5,5-dimethylhydantoin und 26 Gew.-Teile Methallylsulfonat werden in 7000 Vol.-Teilen Wasser zusammengegeben. Der pH-Wert wird auf 3,0 eingestellt. Als Starter nimmt man 6 Gew.-Teile $K_2S_2O_8$ und 15 Gew.-Teile $Na_2S_2O_5$. Nach 17-stündiger Reaktionszeit wird abgesaugt, neutral gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 564 Gew.-Teile (70,5 %), K-Wert: 69,5.

Beispiel 20:

653 Vol.-Teile Acrylnitril, 28 Gew.-Teile 3-Allyl-5,5-dimethylhydantoin und 5,8 Gew.-Teile Methallylsulfonat werden in 7000 Vol.-Teilen Wasser vom pH-Wert 3 eingerührt. Bei 20°C startet man die Polymerisation mit 4 Gew.-Teilen $K_2S_2O_8$ und 16 Gew.-Teilen $Na_2S_2O_5$. Die Reaktion setzt unmittelbar nach dem Start ein. Nach 6 Stunden Rühren wird das Polymerisat abgesaugt, neutral gewaschen, mit Methanol im Rückfluß behandelt, und anschließend im Vakuum bei 50°C getrocknet.

Ausbeute: 477 Gew.-Teile (85 %), K-Wert: 86,5.

Beispiel 21:

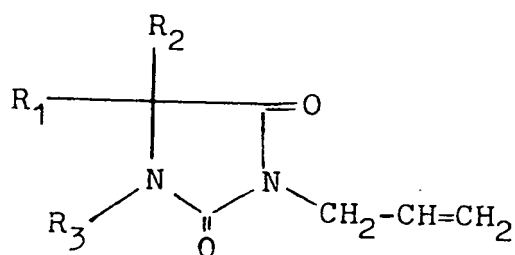
In 9300 Vol.-Teile Wasser werden bei einem pH-Wert 70 Gew.-Teile 3-Allyl-5,5-dimethylhydantoin und 782 Vol.-Teile Acrylnitril eingerührt. Nach Zugabe von 5 Gew.-Teilen $K_2S_2O_8$ und 20 Gew.-Teilen $Na_2S_2O_5$ springt die Polymerisationsreaktion an und ist nach 5 Stunden Rühren bei 50°C beendet. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit Wasser und Methanol gewaschen.

Ausbeute: 500 Gew.-Teile (74 %), K-Wert: 75.

17

Patentansprüche

1. Copolymerisate bestehend aus 88-99,5 Gew.% Acrylnitril, gegebenenfalls bis zu 11,9 Gew.% eines oder mehrerer copolymerisierter Comonomerer und 0,1-12 Gew.% eines copolymerisierten 3-Allylhydantoinderivates der allgemeinen Formel



in der

R_1 und R_2 , die gleich oder verschieden sein können, einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit bis zu 6 C-Atomen, einen unsubstituierten oder mit Nitro- oder Halogengruppen substituierten Arylrest oder R_1 und R_2 zusammen einen 5 oder 6-gliedrigen Ring,

R_3 Wasserstoff, einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit bis zu 6 C-Atomen oder einen unsubstituierten oder mit Nitro- oder Halogengruppen substituierten Arylrest

darstellen.

Le A 15 882

-17-

609808/0555

2. Copolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als copolymerisiertes 3-Allylhydantoinderivat (3-Allyl-5,5-dimethylhydantoin, 3-Allyl-5,5-diphenylhydantoin, 1-Methyl-3-allyl-5,5-dimethylhydantoin, 1-Methyl-3-allyl-5,5-diphenylhydantoin und 1-Phenyl-3-allyl-5,5-dimethylhydantoin) enthalten.
3. Copolymerisate nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als zusätzliches Comonomer Vinylidenchlorid, saure oder basische Gruppen enthaltende Vinyl- oder Acrylverbindungen oder Gemische dieser Comonomeren einpolymerisiert enthalten.
4. Copolymerisate nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie als zusätzliches Comonomer 1-11,9 Gew.% Vinylidenchlorid einpolymerisiert enthalten.
5. Copolymerisate nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie als zusätzliches Comonomer 1 bis 5 Gew.% einer saure Gruppen enthaltenden Vinyl- oder Acrylverbindung einpolymerisiert enthalten.
6. Copolymerisate nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie als zusätzliches Comonomer 1 bis zu 10 Gew.% einer basische Gruppen enthaltenden Vinyl- oder Acrylverbindung einpolymerisiert enthalten.

- 19
7. Copolymerisate nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie 1 bis 5 Gew.% Natrium-Methallylsulfonat einpolymerisiert enthalten.
8. Verfahren zur Herstellung von Copolymerisaten des Acrylnitrils mit weiteren Comonomeren nach den üblichen Verfahren der Lösungspolymerisation, Dispersionspolymerisation oder Suspensionspolymerisation, dadurch gekennzeichnet, daß man 88 - 99,5 Gew.% Acrylnitril, gegebenenfalls bis zu 11,9 Gew.% eines oder mehrerer äthylenisch ungesättigter Comonomerer und 0,1 - 12 Gew.% eines 3-Allylhydantoinderivates der im Anspruch 1 angegebenen allgemeinen Formel copolymerisiert.
9. Verfahren zur Herstellung von Copolymerisaten des Acrylnitrils mit weiteren Comonomeren in wäßrigem Medium bei pH-Werten zwischen 1,5 bis 5 und Temperaturen zwischen 0 und 90° C in Gegenwart von Peroxy-Verbindungen und Schwefelverbindungen niedriger Oxidationsstufe als Startersystem, dadurch gekennzeichnet, daß man 88 - 99,5 Gew.% Acrylnitril, gegebenenfalls bis zu 11,9 Gew.% eines oder mehrerer äthylenisch ungesättigter Comonomerer und 0,1 - 12 Gew.% eines 3-Allylhydantoinderivates der in Anspruch 1 angegebenen Formel copolymerisiert.

Le A 15 882

-19-

609808/0555

Stockton, Laura

From: Releford, Carol
Sent: Tuesday, April 08, 2003 12:10 PM
To: Stockton, Laura
Subject: 2437917.de



2437917.de.doc

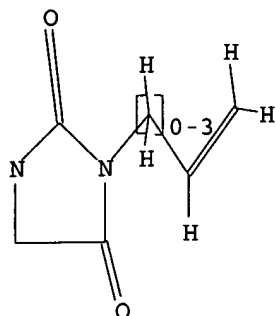
i Laura,

Here's a copy of the Translation that you requested. For S/N 09/535,348. A paper copy of this Translation along with your copy of the Patent will be sent to the EIC Library.

Thanks,

2437917.de

=> d l8
 L8 HAS NO ANSWERS
 L8 STR



Structure attributes must be viewed using STN Express query preparation.

=> d his

(FILE 'HOME' ENTERED AT 14:53:44 ON 21 AUG 2002)

FILE 'REGISTRY' ENTERED AT 14:53:49 ON 21 AUG 2002

L1	STRUCTURE UPLOADED
L2	7 S L1
L3	1811 S L1 FULL
L4	STRUCTURE UPLOADED
L5	STRUCTURE UPLOADED
L6	14 S L5
L7	681 S L5 FULL
L8	STRUCTURE UPLOADED
L9	188 S L8 FULL
L10	158 S L9 AND CAPLUS/LC
L11	30 S L9 NOT L10
L12	36 S L9 AND CAOLD/LC
L13	28 S L11 AND CAOLD/LC
L14	2 S L11 NOT L13

FILE 'CAOLD' ENTERED AT 14:59:30 ON 21 AUG 2002

L15 13 S L13

FILE 'REGISTRY' ENTERED AT 15:02:32 ON 21 AUG 2002

L16 7 S L9 AND REF.CAPLUS>5

FILE 'USPATFULL' ENTERED AT 15:07:22 ON 21 AUG 2002

L17 5 S 3366-92-5/RN

FILE 'CAOLD' ENTERED AT 15:09:46 ON 21 AUG 2002

L18 18 S L9

FILE 'REGISTRY' ENTERED AT 15:16:19 ON 21 AUG 2002

L1 ANSWER 1 OF 1 CAPLUS COPYRIGHT 2003 ACS
 ACCESSION NUMBER: 1976:166118 CAPLUS
 DOCUMENT NUMBER: 84:166118
 TITLE: Copolymers based on acrylonitrile-allylhydantoin
 INVENTOR(S): Neukam, Theo; Engelhard, Helmut; Wolf, Gerhard Dieter;
 Bentz, Francis
 PATENT ASSIGNEE(S): Bayer A.-G., Fed. Rep. Ger.
 SOURCE: Ger. Offen., 20 pp.
 CODEN: GWXXBX
 DOCUMENT TYPE: Patent
 LANGUAGE: German
 FAMILY ACC. NUM. COUNT: 1
 PATENT INFORMATION:

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
DE 2437917	A1	19760219	DE 1974-2437917	19740807 <--
PRIORITY APPLN. INFO.:			DE 1974-2437917	19740807

AB Copolymn. of 88-99.5% acrylonitrile, 0.1-12% allylhydantoin derivs., and, optionally, .ltoreq.11.9% copolymerizable monomer produces copolymers which are useful fireproofing agents for acrylic fibers. Thus, 585 vol. parts acrylonitrile, 151 vol. parts vinylidene chloride, 121 wt. parts 3-allyl-5,5-dimethylhydantoin, and 26 wt. parts sodium methallylsulfonate in 7000 vol. parts H2O contg. 6 parts K2S2O8 and 15 parts Na2S2O5 were polymd., under N. The copolymer [59016-10-3] was added to an acrylic polymer spinning dope which was spun into self-extinguishing fibers with Limiting Oxygen Index 28.3.

=> sel rn
 E1 THROUGH E3 ASSIGNED

	SINCE FILE ENTRY	TOTAL SESSION
COST IN U.S. DOLLARS		
FULL ESTIMATED COST	4.64	4.85
DISCOUNT AMOUNTS (FOR QUALIFYING ACCOUNTS)		
CA SUBSCRIBER PRICE	-0.65	-0.65

FILE 'REGISTRY' ENTERED AT 06:43:23 ON 25 MAR 2003
 USE IS SUBJECT TO THE TERMS OF YOUR STN CUSTOMER AGREEMENT.
 PLEASE SEE "HELP USAGETERMS" FOR DETAILS.
 COPYRIGHT (C) 2003 American Chemical Society (ACS)

Property values tagged with IC are from the ZIC/VINITI data file provided by InfoChem.

STRUCTURE FILE UPDATES: 24 MAR 2003 HIGHEST RN 500530-01-8
 DICTIONARY FILE UPDATES: 24 MAR 2003 HIGHEST RN 500530-01-8

TSCA INFORMATION NOW CURRENT THROUGH MAY 20, 2002

Please note that search-term pricing does apply when conducting SmartSELECT searches.

Crossover limits have been increased. See HELP CROSSOVER for details.

Experimental and calculated property data are now available. See HELP PROPERTIES for more information. See STNote 27, Searching Properties in the CAS Registry File, for complete details:
<http://www.cas.org/ONLINE/STN/STNOTES/stnotes27.pdf>

=> s e1-e3

1 59016-08-9/BI
 (59016-08-9/RN)

1 59016-10-3/BI
 (59016-10-3/RN)

1 59052-13-0/BI
 (59052-13-0/RN)

L2 3 (59016-08-9/BI OR 59016-10-3/BI OR 59052-13-0/BI)

=> d 1-3

L2 ANSWER 1 OF 3 REGISTRY COPYRIGHT 2003 ACS

RN 59052-13-0 REGISTRY

CN 2-Propene-1-sulfonic acid, 2-methyl-, sodium salt, polymer with 5,5-dimethyl-3-(2-propenyl)-2,4-imidazolidinedione and 2-propenenitrile (9CI) (CA INDEX NAME)

OTHER CA INDEX NAMES:

CN 2,4-Imidazolidinedione, 5,5-dimethyl-3-(2-propenyl)-, polymer with 2-propenenitrile and sodium 2-methyl-2-propene-1-sulfonate (9CI)

CN 2-Propenenitrile, polymer with 5,5-dimethyl-3-(2-propenyl)-2,4-imidazolidinedione and sodium 2-methyl-2-propene-1-sulfonate (9CI)

OTHER NAMES:

CN Acrylonitrile-3-allyl-5,5-dimethylhydantoin-sodium methallylsulfonate polymer

MF (C8 H12 N2 O2 . C4 H8 O3 S . C3 H3 N . Na)x

CI PMS

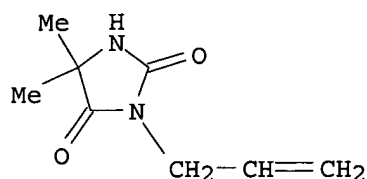
PCT Polyacrylic, Polyvinyl

LC STN Files: CA, CAPLUS

CM 1

CRN 3366-92-5

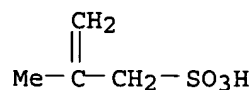
CMF C8 H12 N2 O2



CM 2

CRN 1561-92-8 (3934-16-5)

CMF C4 H8 O3 S . Na



● Na

CM 3

CRN 107-13-1

CMF C3 H3 N



1 REFERENCES IN FILE CA (1962 TO DATE)

1 REFERENCES IN FILE CAPLUS (1962 TO DATE)

L2 ANSWER 2 OF 3 REGISTRY COPYRIGHT 2003 ACS

RN 59016-10-3 REGISTRY

CN 2-Propene-1-sulfonic acid, 2-methyl-, sodium salt, polymer with 1,1-dichloroethene, 5,5-dimethyl-3-(2-propenyl)-2,4-imidazolidinedione and 2-propenenitrile (9CI) (CA INDEX NAME)

OTHER CA INDEX NAMES:

CN 2,4-Imidazolidinedione, 5,5-dimethyl-3-(2-propenyl)-, polymer with 1,1-dichloroethene, 2-propenenitrile and sodium 2-methyl-2-propene-1-sulfonate (9CI)

CN 2-Propenenitrile, polymer with 1,1-dichloroethene, 5,5-dimethyl-3-(2-propenyl)-2,4-imidazolidinedione and sodium 2-methyl-2-propene-1-sulfonate (9CI)

CN Ethene, 1,1-dichloro-, polymer with 5,5-dimethyl-3-(2-propenyl)-2,4-imidazolidinedione, 2-propenenitrile and sodium 2-methyl-2-propene-1-sulfonate (9CI)

OTHER NAMES:

CN Acrylonitrile-3-allyl-5,5-dimethylhydantoin-sodium methallylsulfonate-vinylidene chloride polymer

MF (C8 H12 N2 O2 . C4 H8 O3 S . C3 H3 N . C2 H2 Cl2 . Na)x

CI PMS

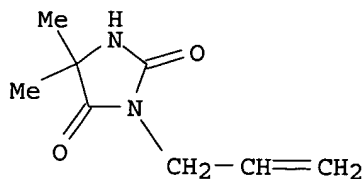
PCT Chloropolymer, Polyacrylic, Polyvinyl

LC STN Files: CA, CAPLUS

CM 1

CRN 3366-92-5

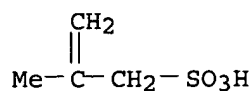
CMF C8 H12 N2 O2



CM 2

CRN 1561-92-8 (3934-16-5)

CMF C4 H8 O3 S . Na



● Na

CM 3

CRN 107-13-1

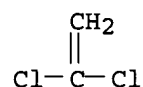
CMF C3 H3 N



CM 4

CRN 75-35-4

CMF C2 H2 Cl2



1 REFERENCES IN FILE CA (1962 TO DATE)

1 REFERENCES IN FILE CAPLUS (1962 TO DATE)

L2 ANSWER 3 OF 3 REGISTRY COPYRIGHT 2003 ACS

RN 59016-08-9 REGISTRY

CN 2-Propenenitrile, polymer with 5,5-dimethyl-3-(2-propenyl)-2,4-imidazolidinedione (9CI) (CA INDEX NAME)

OTHER CA INDEX NAMES:

CN 2,4-Imidazolidinedione, 5,5-dimethyl-3-(2-propenyl)-, polymer with 2-propenenitrile (9CI)

OTHER NAMES:

CN Acrylonitrile-3-allyl-5,5-dimethylhydantoin polymer

MF (C8 H12 N2 O2 . C3 H3 N)x

CI PMS

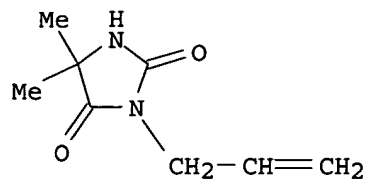
PCT Polyacrylic, Polyvinyl

LC STN Files: CA, CAPLUS

CM 1

CRN 3366-92-5

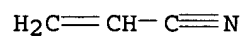
CMF C8 H12 N2 O2



CM 2

CRN 107-13-1

CMF C3 H3 N



5 REFERENCES IN FILE CA (1962 TO DATE)
2 REFERENCES TO NON-SPECIFIC DERIVATIVES IN FILE CA
5 REFERENCES IN FILE CAPLUS (1962 TO DATE)

COPOLYMERS BASED ON ACRYLONITRILE AND ALLYLHYDANTOIN

Dr. Theo Neukam et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
WASHINGTON, D.C. APRIL 2003
TRANSLATED BY THE RALPH MCELROY TRANSLATION COMPANY

FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY
GERMAN PATENT OFFICE
PATENT NO. 24 37 917

Int. Cl.²: C 08 F 220-48
Filing No.: P 24 37 917.7
Filing Date: August 7, 1974
Publication Date: February 19, 1976

COPOLYMERS BASED ON ACRYLONITRILE AND ALLYLHYDANTOIN

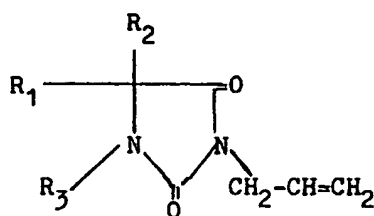
[Copolymerisate auf Acrylnitrilallylhydantoinbasis]

Inventors: Dr. Theo Neukam et al.
Applicant: Bayer AG

The object of the invention consists of high molecular copolymers of acrylonitrile and derivatives of 3-allylhydantoin, optionally with additional comonomers, and a method for producing them.

It was found that 3-allylhydantoins can surprisingly polymerize in high yields with ethylenically unsaturated compounds, especially acrylonitrile, optionally in the presence of other comonomers such as (meth)acrylic acid esters, (meth)allyl sulfonate, vinyl chloride, vinylidene chloride or mixtures of these comonomers, to form polymers with K values that are very suitable for fiber production (Fikentscher, Cellulose Chemistry 13, 58 (1932)). Homopolymerizations of 3-allylhydantoin have led to polymers with molecular weights of at most about 2000. It was found that the copolymerization of acrylonitrile with or without other unsaturated polymerizable compounds is not disrupted through the presence of 3-allylhydantoin.

Accordingly, the object of the invention is copolymers consisting of 88-99.5 wt% acrylonitrile, optionally up to 11.9 wt% of one or more copolymerized comonomers and 0.1-12 wt% of a copolymerized 3-allylhydantoin derivative of the general formula



in which

R_1 and R_2 , which can be the same or different, represent a linear or branched alkyl residue with up to 6 C atoms, an unsubstituted or nitro- or halo-substituted aryl residue, or R_1 and R_2 together form a 5- or 6-member ring,

R_3 represents hydrogen, a linear or branched alkyl residue with up to 6 C atoms or an unsubstituted or nitro- or halo-substituted aryl residue.

Preferably used 3-allylhydantoin derivatives are 3-allyl-5,5-dimethylhydantoin, 3-allyl-5,5-diphenylhydantoin, 1-methyl-3-allyl-5,5-dimethylhydantoin, 1-methyl-3-allyl-5,5-diphenylhydantoin and 1-phenyl-3-allyl-5,5-dimethylhydantoin. Really especially preferred is 3-allyl-5,5-dimethylhydantoin.

Other ethylenically unsaturated comonomers that may be used are, for example, (meth)acrylic acid esters like (meth)acrylic acid methyl or ethyl esters, vinyl chloride, vinylidene chloride, 2-methylene-1,3-propane dichloride, but preferably vinylidene chloride, comonomers with acid or basic groups such as (meth)allylsulfonic acid, vinylsulfonic acid, styrenesulfonic acid, vinylpyridine, and others, as well as their salts, but preferably sodium methallyl sulfonate.

The copolymers in accordance with the invention can be processed as they are or in a mixture with other polymers by means of the usual techniques to form films, foils, fibers and threads.

The 3-allylhydantoin derivatives that are used for polymerization can be obtained simply by reacting the corresponding hydantoin with allyl chloride in the presence of a base in a highly polar solvent like dimethylformamide, dimethylacetamide, dimethyl sulfoxide or N-methylpyrrolidone. Alkali and alkaline earth carbonates like sodium, potassium or calcium carbonate are preferably used as base.

The copolymerization of acrylonitrile with 3-allylhydantoins and, optionally, in the presence of other unsaturated polymerizable compounds such as (meth)acrylic acid esters, (meth)allyl sulfonate, vinyl chloride, vinylidene chloride or mixtures of these comonomers can take place by usual methods both in solution as well as in dispersion or suspension. Solution polymerization takes place in the usual solvents, preferably dimethylformamide. In this case the polymerization can be conducted in the presence of radical-forming agents like azobisisobutyronitrile.

Precipitation polymerizations can be carried out in diluents, for example, water, lower aliphatic alcohols, and so forth. In the case of homopolymerization, which is preferably carried out in water, the usual redox systems like persulfate/disulfite are used as initiators. The ratio of oxidation agent to reducing agent is 12:1 to 1:15, preferably 8:1 to 1:12. The total amount of initiator is 0.1-15 wt% with respect to total monomer, preferably 1-10 wt%.

The polymerization takes place in the acid range, preferably at pH values between 1.5 and 5 and at temperatures between 0 and 90°C, preferably between 20 and 55°C, and the reaction times can vary between 1 and 22 h. The weight ratio of the total monomer to diluent is 1:2 to 1:10, preferably 1:3 to 1:5.

Isolation of the copolymers takes place in the case of precipitation polymerizations by means of filtration, where the filtration in some polymerizations is preceded by precipitation of the polymer, for example through the addition of a saturated solution of a strong electrolyte like sodium chloride, sodium sulfate, zinc sulfate or calcium chloride.

In the case of solution polymerizations the precipitation of the polymer takes place in the usual way, for example by stirring the polymer solution into a precipitation agent like water, lower aliphatic alcohols, etc., followed by filtration.

The yields lie between 60 and 85% with respect to total monomer. The K values are 70-100.

Products formed from the copolymers in accordance with the invention such as threads, fibers and films are inflammable or noncombustible.

The polymer produced by Example 7 was spun to fibers by the dry spinning process, and knitted pieces were made from these fibers. Combustion tests carried out on these knit pieces gave the following values:

①	DIN 53 906	②	③	④	+)
	Brennzeit sec. incl. 3 sec. Zündzeit	Brennstr. cm max. 35 cm	Brennzeit sec. incl. 15 sec. Zündzeit	Oxygentest O ₂ [1]	
				n = $\frac{O_2 [1]}{O_2 [1] + N_2 [1]}$	
	3	0,5	48		
	3	0,5	49		
	3	0,5	51		
				n = 28,3	

Key: 1 Burning time, sec, including 3 sec ignition time
2 Extent of burning, cm

- max 35 cm
- 3 Burning time, sec
including 15 sec ignition time
- 4 Oxygen test*

Evaluation: The material is self extinguishing in accordance with DIN 53 906.

* The oxygen test (also called LOI, Limiting Oxygen Index) derives from C. P. Fenimore and F. J. Martin and has been published, among other places, in *Mod. Plast.* 44, 141 (1966).

Example 1

304 parts by weight vinylidene chloride, 432 parts by weight acrylonitrile, 40 parts by weight 3-allyl-5,5-dimethylhydantoin and 26 parts by weight methallyl sulfonate are combined in 7000 parts by volume water. The pH is adjusted to 3.0. The polymerization is initiated at 30°C with the aid of 4 parts by weight $K_2S_2O_8$ and 15 parts by weight $Na_2S_2O_5$ under N_2 . After 3 h it is reinitiated with another 4 parts by weight $K_2S_2O_8$ and 15 parts by weight $Na_2S_2O_5$. The polymerization lasts 22 h. The precipitated polymer is separated by vacuum filtration, washed with water until neutral and dried in a vacuum at 50°C. Yield: 604 parts by weight (75.5%), K value: 78.5. The content of 3-allyl-5,5-dimethylhydantoin was determined to be 3.07 wt% by NMR spectroscopy.

Example 2

217 parts by volume vinylidene chloride, 585 parts by volume acrylonitrile, 40 parts by weight 3-allyl-5,5-dimethylhydantoin and 26 parts by weight and 26 parts by weight methallyl sulfonate are added to 7000 parts by volume water under N_2 . The pH is adjusted to 3.0 with sulfuric acid. 4 parts by weight $K_2S_2O_8$ and 15 parts by weight $Na_2S_2O_5$ are taken as an initiator system for the polymerization. The reaction temperature is 30°C and the initiation time is 6 min. After about 3 h the polymerization is reinitiated with the same amount of redox system. After 22 h of polymerization the product is separated by vacuum filtration and washed with water until neutral. After drying in a vacuum at 50°C the yield is 569 parts by weight (71%), K value: 88.5.

The content of 3-allyl-5,5-dimethylhydantoin was determined to be 3.7 wt% by means of NMR spectroscopy.

Example 3

The polymerization of 486 parts by volume acrylonitrile, 250 parts by volume vinylidene chloride, 80 parts by weight 3-allyl-5,5-dimethylhydantoin and 26 parts by weight methallyl sulfonate in 7000 parts by volume water is initiated with the aid of 4 parts by weight $K_2S_2O_8$ and

15 parts by weight $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$. The pH is 3.0, and the reaction temperature is 30°C. The polymerization is carried out under N_2 . After 3 h the same amount of redox catalyst is used for reinitiating the reaction. The initiation time of the polymerization is 15 min and the polymerization time is 22 h. The polymer is isolated by vacuum filtration and washed with water until neutral. The polymer is dried to constant weight in a vacuum at 50°C.

Yield: 573 parts by weight (72%), K value: 92.

Example 4

The copolymerization of 585 parts by volume acrylonitrile, 184 parts by volume vinylidene chloride, 18 parts by weight 3-allyl-5,5-dimethylhydantoin and 26 parts by weight methallyl sulfonate in 7000 parts by volume water is carried out under N_2 at 30°C and at a pH value of 3.0 with the aid of a total of 8 parts by weight $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ and 30 parts by weight $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$. The pH is 3.0. After separating the polymer by vacuum filtration and washing the residue with water the copolymer is dried in vacuum at 50°C.

Yield: 620 parts by weight (77.5%), K value: 83.

Example 5

437 parts by volume acrylonitrile, 250 parts by weight vinylidene chloride, 120 parts by weight 3-allyl-5,5-dimethylhydantoin and 26 parts by weight methallyl sulfonate are taken up in 7000 parts by volume water. The pH is adjusted to 3.0 with sulfuric acid. 4 parts by weight $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ and 15 parts by weight $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ are used as initiator for the polymerization. The initiation time of the polymerization is 15 min. After about 3 h the polymerization is reinitiated with the same amount of redox catalyst. The polymerization time is 20 h. Then the product is vacuum filtered and the residue is washed with water until neutral. The copolymer is dried at 50°C in a vacuum.

Yield: 566 parts by weight (71%), K value: 97.5.

Example 6

The copolymerization of 585 parts by volume acrylonitrile, 151 parts by volume vinylidene chloride, 120 parts by weight 3-allyl-5,5-dimethylhydantoin and 26 parts by weight methallyl sulfonate in 7000 parts by volume water at a pH of 3.0 is initiated with the aid of 4 parts by weight $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ and 15 parts by weight $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$. The polymerization is carried out under N_2 and at 30°C. After 2 min the polymerization is initiated. After about 2 h another 4 parts by weight $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ and 15 parts by weight $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ are added. The processing of the polymer is carried out as indicated in the preceding examples.

Yield: 545 parts by weight (68%), K value: 97.5.

Example 7

585 parts by volume acrylonitrile, 151 parts by volume vinylidene chloride, 121 parts by weight 3-allyl-5,5-dimethylhydantoin and 26 parts by weight methallyl sulfonate are present in 7000 parts by volume water. The pH is adjusted to 3.0. Polymerization is carried out at 30°C. The polymerization is initiated under N₂ with the aid of 6 parts by weight K₂S₂O₈ and 15 parts by weight Na₂S₂O₅. The initiation time is 4 min. After about 3 h the same amount of redox catalyst is added. The reaction time is 22 h. After separation of the polymer by vacuum filtration the residue is stirred into methanol. The copolymer is dried in a vacuum at 50°C.

Yield 582 parts by weight (73%), K value: 81.

The content of 3-allyl-5,5-dimethylhydantoin was determined to be 10.14 wt% by NMR spectroscopy.

Example 8

585 parts by volume acrylonitrile, 151 parts by volume vinylidene chloride, 120 parts by weight 3-allyl-5,5-dimethylhydantoin and 26 parts by weight methallyl sulfonate were added to 7000 parts by volume water. The polymerization was initiated under N₂ at 30°C with 6 parts by weight K₂S₂O₈ and 15 parts by weight Na₂S₂O₅ at a pH of 3. After 3 h there was a further addition of 6 parts by weight K₂S₂O₈ and 15 parts by weight Na₂S₂O₅. After 20 h the product is separated by vacuum-filtration and washed with water until neutral. The copolymer is dried in a vacuum at 50°C.

Yield: 517 parts by weight (65%), K value: 97.

Example 9

After the addition of 585 parts by volume acrylonitrile, 118 parts by volume vinylidene chloride, 160 parts by weight 3-allyl-5,5-dimethylhydantoin, 26 parts by weight methallyl sulfonate to 7000 parts by volume water the pH is adjusted to 3.0 with sulfuric acid. The reaction temperature is 30°C. The polymerization is initiated by adding 6 parts by weight K₂S₂O₈ and 5 parts by weight Na₂S₂O₅. The initiation time is 5 min. After about 3 h the reaction is reinitiated by adding the same amount of catalysts. The polymerization time is 22 h. After vacuum filtration the residue is taken up in water. It is heated under reflux. After about 1 h vacuum filtration is carried out and the residue is dried in a vacuum at 50°C.

Yield: 485 parts by weight (61%), K value: 105.

Example 10

After adding 293 parts by volume acrylonitrile, 59 parts by volume vinylidene chloride, 80 parts by weight 3-allyl-5,5-dimethylhydantoin, and 13 parts by weight methallyl sulfonate to 3500 parts by volume water the pH is adjusted to 3.0. At 30°C under N₂ 4 parts by weight K₂S₂O₈ and 10 parts by weight Na₂S₂O₅ are added. The initiation time is 1 min. After about 3 h the polymerization is reinitiated by adding the same amount of K₂S₂O₈ and Na₂S₂O₅. The reaction time is 22 h. Processing takes place as described in the preceding examples.

Yield: 260 parts by weight (65%), K value: 87.5.

Example 11

293 parts by volume acrylonitrile, 43 parts by volume vinylidene chloride, 100 parts by weight 3-allyl-5,5-dimethylhydantoin and 13 parts by weight methallyl sulfonate are added to 3500 parts by volume water. After adjusting the pH to 3.0 polymerization is initiated with the help of 5 parts by weight K₂S₂O₈ and 10 parts by weight Na₂S₂O₅ at 30°C. After about 2 h the same amount of catalyst is added. As in the preceding examples the polymer is isolated and processed.

Yield: 266 parts by weight (66.5%), K value: 83.0.

Example 12

585 parts by volume acrylonitrile, 86 parts by volume vinylidene chloride, 200 parts by weight 3-allyl-5,5-dimethylhydantoin and 26 parts by weight methallyl sulfonate are added to 7000 parts by volume water. The pH of the reaction solution is 3. The reaction temperature is 30°C. After the addition of 10 parts by weight K₂S₂O₈ and 20 parts by weight Na₂S₂O₅ the polymerization is initiated in an hour. Polymerization is carried out with stirring and under N₂. After about 3 h 8 parts by weight K₂S₂O₈ and 16 parts by weight Na₂S₂O₅ are added for reinitiation. The isolation and processing of the polymer takes place as usual.

Yield: 545 parts by weight (68.5%), K value: 96.

Example 13

The copolymerization of 585 parts by volume acrylonitrile, 86 parts by volume vinylidene chloride, 62 parts by weight 3-allyl-5,5-dimethylhydantoin and 26 parts by weight methallyl sulfonate in 7000 parts by volume water is initiated with the aid of 30 parts by weight K₂S₂O₈ and 20 parts by weight Na₂S₂O₅. The pH is 3.0 and the reaction temperature is 30°C. The process is carried out under nitrogen. After about 2 h the reaction is reinitiated with the aid of 10 parts by weight K₂S₂O₈ and 15 parts by weight Na₂S₂O₅. Isolation and processing are carried out as above.

Yield: 522 parts by weight (65.5%), K value: 88.5.

The content of 3-allyl-5,5-dimethylhydantoin was determined to be 14.3 wt% by means of NMR spectroscopy.

Example 14

585 parts by volume acrylonitrile, 118 parts by volume vinylidene chloride, 160 parts by weight 3-allyl-5,5-dimethylhydantoin and 26 parts by weight methallyl sulfonate are present in 7000 parts by volume water. The process is carried out at a pH of 3.0 and a temperature of 30°C under nitrogen. 14 parts by weight $K_2S_2O_8$ and 28 parts by weight $Na_2S_2O_5$ are used as initiator system. The initiation time of the reaction is 1 h and the polymerization time is 15 h. After vacuum filtration and washing the residue with water the polymer is dried in a vacuum at 50°C.

Yield: 547 parts by weight (68.5%), K value: 72.5.

Example 15

After the addition of 585 parts by volume acrylonitrile, 151 parts by volume vinylidene chloride, 120 parts by weight 3-allyl-5,5-dimethylhydantoin and 26 parts by weight methallyl sulfonate to 7000 parts by volume water the pH is adjusted to 3.0 by means of sulfuric acid. The reaction temperature is 30°C. The process is carried out under N_2 with stirring. 6 parts by weight $K_2S_2O_8$ and 20 parts by weight $Na_2S_2O_5$ are used as initiator system for the polymerization. After 18 h of stirring the precipitate is separated by vacuum filtration and washed until neutral. It is dried in a vacuum at 50°C.

Yield: 360 parts by weight (70%), K value: 80.

Example 16

585 parts by volume acrylonitrile, 184 parts by volume vinylidene chloride, 80 parts by weight 3-allyl-5,5-dimethylhydantoin and 26 parts by weight methallyl sulfonate are added to 7000 parts by volume water. After adjusting the pH to 3.0 4 parts by weight $K_2S_2O_8$ and 16 parts by weight $Na_2S_2O_5$ are added at 30°C under nitrogen, with stirring. After 15 min reaction time the product is separated by vacuum filtration and washed with water until neutral. The residue was taken up in methanol. It is heated for 1 h under reflux, vacuum filtered and dried in a vacuum at 50°C.

Yield: 586 parts by weight (73%), K value: 83.5.

Example 17

After adding 387 parts by volume acrylonitrile, 250 parts by volume vinylidene chloride, 160 parts by weight 3-allyl-5,5-dimethylhydantoin and 26 parts by weight methallyl sulfonate to

7000 parts by volume and adjusting the pH value to 3.0 the polymerization is carried out under N_2 in the presence of 6 parts by weight $K_2S_2O_8$ and 15 parts by weight $Na_2S_2O_5$. The mixture is stirred for 50 h, the precipitate is separated by vacuum filtration, washed until neutral and taken up in methanol. After about 1 h of stirring and heating under reflux it is vacuum filtered. The residue is dried in a vacuum at 50°C.

Yield: 557 parts by weight (70%), K value: 85.5.

Example 18

The polymerization of 486 parts by volume acrylonitrile, 250 parts by volume vinylidene chloride, 80 parts by weight 3-allyl-5,5-dimethylhydantoin and 26 parts by weight methallyl sulfonate is carried out in 7000 parts by volume water under nitrogen at a reaction temperature of 30°C and in the presence of 6 parts by weight $K_2S_2O_8$ and 15 parts by weight $Na_2S_2O_5$. After 12 h the residue is separated by vacuum filtration and washed until neutral and stirred into methanol. After drying in a vacuum at 50°C the yield is 585 parts by weight (73%) and the K value is 71.

Example 19

437 parts by volume acrylonitrile, 250 parts by volume vinylidene chloride, 120 parts by weight 3-allyl-5,5-dimethylhydantoin and 26 parts by weight methallyl sulfonate are added to 7000 parts by volume water. The pH is adjusted to 3.0. 6 parts by weight $K_2S_2O_8$ and 15 parts by weight $Na_2S_2O_5$ are used as initiator. After 17 h of reaction time the product is separated by vacuum filtration, washed until neutral and dried.

Yield: 565 parts by weight (70.5%), K value: 69.5.

Example 20

653 parts by volume acrylonitrile, 28 parts by weight 3-allyl-5,5-dimethylhydantoin and 5.8 parts by weight methallyl sulfonate are stirred in 7000 parts by volume water with a pH of 3. The polymerization is initiated at 20°C with 4 parts by weight $K_2S_2O_8$ and 16 parts by weight $Na_2S_2O_5$. The reaction begins immediately after the initiation. After 6 h of stirring the polymer is separated by vacuum filtration, washed until neutral, treated with methanol under reflux, and then dried in a vacuum at 50°C.

Yield: 477 parts by weight (85%), K value: 86.5.

Example 21

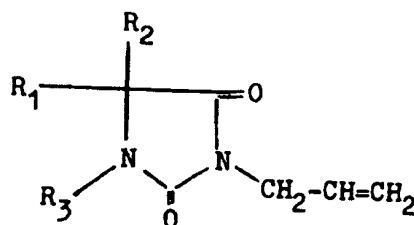
70 parts by weight 3-allyl-5,5-dimethylhydantoin and 782 parts by volume acrylonitrile are stirred in 9300 parts by volume water at a pH [?]. After adding 5 parts by weight $K_2S_2O_8$ and

20 parts by weight $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ the polymerization reaction initiates and is complete after 5 h of stirring at 50°C . The precipitate is separated by vacuum filtration and washed with water and methanol.

Yield: 500 parts by weight (74%), K value: 75.

Claims

1. Copolymers consisting of 88-99.5 wt% acrylonitrile, optionally up to 11.9 wt% of one or more copolymerized comonomers and 0.1-12 wt% of a copolymerized 3-allylhydantoin derivative of the general formula



in which

R_1 and R_2 , which can be the same or different, represent a linear or branched alkyl residue with up to 6 C atoms, an unsubstituted or nitro- or halo-substituted aryl residue, or R_1 and R_2 together form a 5- or 6-member ring,

R_3 represents hydrogen, a linear or branched alkyl residue with up to 6 C atoms or an unsubstituted or nitro- or halo-substituted aryl residue.

2. Copolymers as in Claim 1, which are characterized by the fact that they contain as copolymerized 3-allylhydantoin derivative 3-allyl-5,5-dimethylhydantoin, 3-allyl-5,5-diphenylhydantoin, 1-methyl-3-allyl-5,5-dimethylhydantoin, 1-methyl-3-allyl-5,5-diphenylhydantoin and 1-phenyl-3-allyl-5,5-dimethylhydantoin.

3. Copolymers as in Claims 1 and 2, which are characterized by the fact that they contain as additional comonomer vinylidene chloride, vinyl or acryl compounds containing acid or basic groups or mixtures of these comonomers, incorporated by polymerization.

4. Copolymers as in Claim 3, which are characterized by the fact that they contain 1-11.9 wt% vinylidene chloride incorporated by polymerization as additional comonomer.

5. Copolymers as in Claim 3, which are characterized by the fact that they contain 1-5 wt% of a vinyl or acryl compound containing an acid group incorporated by polymerization as additional comonomer.

6. Copolymers as in Claim 3, which are characterized by the fact that they contain 1-10 wt% of a vinyl or acryl compound containing an basic group incorporated by polymerization as additional comonomer.

7. Copolymers as in Claim 3, which are characterized by the fact that they contain 1-5 wt% sodium methallyl sulfonate incorporated by polymerization.

8. A method for producing copolymers of acrylonitrile with other comonomers by the conventional methods of solution polymerization, dispersion polymerization or suspension polymerization, which is characterized by the fact that 88-99.5 wt% acrylonitrile, optionally up to 11.9 wt% of one or more ethylenically unsaturated comonomers and 0.1-12 wt% of a 3-allylhydantoin derivative of the general formula given in Claim 1 are copolymerized.

9. A method for producing copolymers of acrylonitrile with other comonomers in an aqueous medium at pH values between 1.5 and 5 and temperatures between 0 and 90°C in the presence of peroxy compounds and sulfur compounds in of lower oxidation states as initiator system, which is characterized by the fact that 88-99.5 wt% acrylonitrile, optionally up to 11.9 wt% of one or more ethylenically unsaturated comonomers and 0.1-12 wt% of a 3-allylhydantoin derivative of the general formula given in Claim 1 are copolymerized.

